



УДК 547:587.11:66.081.3

Экстракционно-сорбционное извлечение салициловой кислоты из водных сред пенополиуретаном, импрегнированным фосфоорганическими растворителями

Калинкина С.П., Харитонов Л.А., Ивахненко О.Е.

ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», Воронеж

Поступила в редакцию 5.02.2010 г.

Аннотация

Изучено извлечение салициловой кислоты пенополиуретаном, импрегнированным фосфоорганическими растворителями и их смесями с алифатическими углеводородами. Установлена зависимость параметров экстракционно-сорбционного извлечения салициловой кислоты от природы и состава импрегнирующего раствора, продолжительности контакта фаз, содержания в водном растворе неорганической соли.

Ключевые слова: салициловая кислота, экстракционно-сорбционное извлечение, пенополиуретан, фосфоорганический растворитель.

The extraction of salicylic acid, polyurethane foam impregnated with organophosphorus solvents and their mixtures with aliphatic hydrocarbons was studied. Dependence parameter extraction-sorption extraction of salicylic acid on the nature and composition of the impregnation solution, the duration of contact between the phases, the content in an aqueous solution of inorganic was found out.

Keywords: mass- salicylic acid, extraction-sorption extraction, polyurethane foam, organophosphorus solvent

Введение

Салициловая кислота (СК) обладает слабыми антисептическими, раздражающими, кератолитическими свойствами. Содержится в сточных водах фармацевтических предприятий, а также предприятий по производству азокрасителей, душистых веществ [1,2]. Определение СК на уровне микроконцентраций – актуальная задача, поскольку при определенных условиях она способна трансформироваться в высокотоксичные и канцерогенные соединения (например, фенол).

Для разработки простых и надежных методик определения микроконцентраций СК в водах необходима стадия предварительного концентрирования. Наряду с традиционным способом концентрирования (жидкостная экстракция) в последние годы широко применяется экологически безопасная твердофазная экстракция (сорбционное концентрирование). В качестве твердой фазы перспективно использование пенополиуретанов (ППУ) – сорбентов с

мембраноподобной структурой на основе простых и сложных эфиров, а также их сополимеров. Сорбция органических соединений происходит по экстракционному механизму, в соответствии с которым органические молекулы сорбируются за счет растворения в полимерных пленках, составляющих каркас сорбента [3,4]. Эффективность применения пенополиуретана повышается при импрегнировании их экстрагентами, хорошо зарекомендовавшими себя в жидкостной экстракции [5].

В работе для выделения салициловой кислоты из водных сред выбран эластичный пенополиуретан на основе сложных эфиров. Изучено экстракционно-сорбционное извлечение СК немодифицированным ППУ и импрегнированным фосфоорганическими растворителями, в качестве которых применяли трипропилфосфат (ТПФ), трибутилфосфат (ТБФ), дибутилфенилфосфат (ДБФФ), ди-(2-этилгексил)фенилфосфат (Д2ЭГФФ), трикрезилфосфат (ТКФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО), а также их смесями с нонаном и гексаном.

Эксперимент

Салициловую кислоту очищали возгонкой, степень очистки контролировали по температуре плавления и показателю преломления [6]. Концентрация кислоты в водном растворе составляла $0,1 \text{ мг/см}^3$. Таблетки пенополиуретана (масса $\sim 0,06 \text{ г}$) промывали последовательно растворами хлористоводородной кислоты и ацетоном, высушивали до воздушно-сухого состояния, затем пропитывали экстрагентом и выдерживали до постоянной массы в эксикаторе. В сосуды с пришлифованными пробками помещали 25 см^3 подкисленного водного раствора салициловой кислоты, таблетку пенополиуретана и встряхивали до установления сорбционного равновесия. В равновесном растворе содержание СК находили фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой [7], при $\lambda = 440 \text{ нм}$. Эффективность извлечения СК характеризовали по коэффициентам распределения (D) и степени извлечения (R,%).

Обсуждение результатов

Салициловая кислота находится в растворе в молекулярной и ионизированной форме, поэтому pH – один из основных факторов, влияющих на её извлечение из водных растворов. Салициловая кислота характеризуется относительно сильными кислотными свойствами ($pK \sim 3$), наиболее эффективно выделяется при $pH < 2,5$, при $pH > 7$ кислота практически не экстрагируется, поэтому в дальнейшем экстракционно-сорбционные извлечения СК проводили при pH 1-2.

Изучена зависимость степени извлечения СК немодифицированным ППУ от продолжительности контакта фаз (рис.1). Установлено, что время достижения сорбционного равновесия составляет 10 мин. Пропитка ППУ фосфоорганическими экстрагентами увеличивает это время в 2,5 – 3,5 раза. Так, при извлечении СК ППУ, импрегнированным ТПФ и ТБФ время достижения межфазного равновесия возрастает до 20 мин (ТПФ) и 25 мин (ТБФ). При импрегнировании ППУ растворами ТКФ, ДБФФ, Д2ЭГФФ время установления равновесной концентрации возрастает до 30 мин.

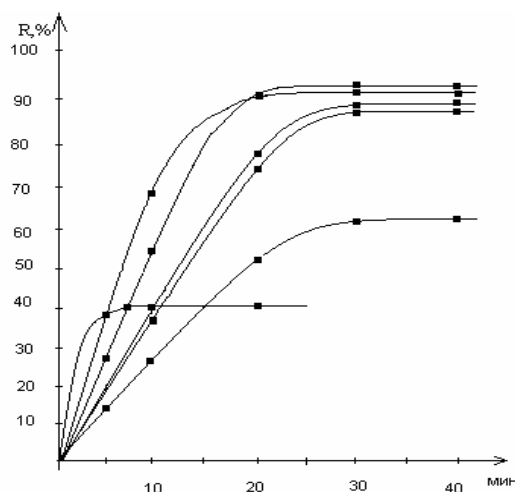


Рис. 1. Зависимость степени извлечения салициловой кислоты немодифицированным ППУ (1) и импрегнированным ТБФ (2), ТПФ (3), ДБФФ (4), Д2ЭГФФ (5), ТКФ (6)

При извлечении СК немодифицированным ППУ коэффициент распределения составляет 187, степень извлечения 45 %. Количественные характеристики экстракционно – сорбционного извлечения СК пенополиуретаном, импрегнированным фосфорорганическими растворителями представлены в табл.1.

Таблица 1. Количественные характеристики извлечения СК пенополиуретаном, импрегнированным фосфорорганическими экстрагентами ($V_{в.ф.} = 25 \text{ см}^3$, $m \text{ табл.} \sim 0,06 \text{ г}$, $C_{ск} = 0,1 \text{ мг/см}^3$)

Экстрагент	D	R, %
Трипропилфосфат	373	90
Трибутилфосфат	388	92
Дибутилфенилфосфат	365	88
Ди- (2Этилгексил)фенилфосфат	354	85
Трикрезилфосфат	263	63

Из таблицы видно, что импрегнирование ППУ фосфорорганическими экстрагентами позволяет увеличить извлечение салициловой кислоты из водных растворов по сравнению с сорбцией немодифицированным сорбентом на 18-47 %. Так, степень извлечения СК возрастает с 45 % до 63 % при импрегнировании ППУ ТКФ и до 92 % - ТБФ.

Применение индивидуального фосфорорганического растворителя затруднительно, так как приводит к увеличению времени экстракционно-сорбционного извлечения СК и значительному набуханию таблетки ППУ. Для уменьшения вязкости экстрагента и времени установления межфазного равновесия целесообразно применение органического растворителя в смеси с инертным углеводородом, например, нонаном. При извлечении СК пенополиуретаном, пропитанным нонаном, $R = 42 \%$, что несколько меньше, чем при извлечении немодифицированным сорбентом. Это объясняется тем, что нонан, являясь малоэффективным экстрагентом, закрывает часть активных центров ППУ. Введение в нонан фосфорорганических растворителей, обладающих сильными электронодонорными свойствами, повышает эффективность импрегнирующей смеси.

Изучено экстракционно – сорбционное извлечение СК изомолярными смесями нонана с ТБФ, ТПФ, ДБФФ, Д2ЭГФФ, а также смесью гексана с ТОФО (твердое вещество ограниченно растворимое в алифатических углеводородах).

Зависимость коэффициентов распределения СК от состава импрегнирующей смеси, содержащей ТБФ, ТПФ и ДБФФ описывается синергетическими кривыми (рис.2). Синергетический эффект обусловлен образованием в органической фазе молекулярных комплексов салициловой кислоты с активным компонентом смеси. При введении в нонан 0,4 мол. доли ТБФ на синергетической кривой обнаруживается максимум. При увеличении концентрации ТПФ и ДБФФ в импрегнирующей смеси коэффициент распределения СК возрастает, синергетические кривые не имеют четко выраженного максимума, во всем интервале изученных концентраций. При извлечении СК пенополиуретаном, импрегнированным смесью нонана с Д2ЭГФФ, наблюдается аддитивность коэффициентов распределения. Из полученных данных следует, что применение для импрегнирования ППУ смеси ТБФ (0,4 мол. доли) с нонаном (0,6 мол. доли) позволяет добиться наибольшего извлечения салициловой кислоты ($R = 94\%$), время установления межфазного равновесия составляет 15 мин.

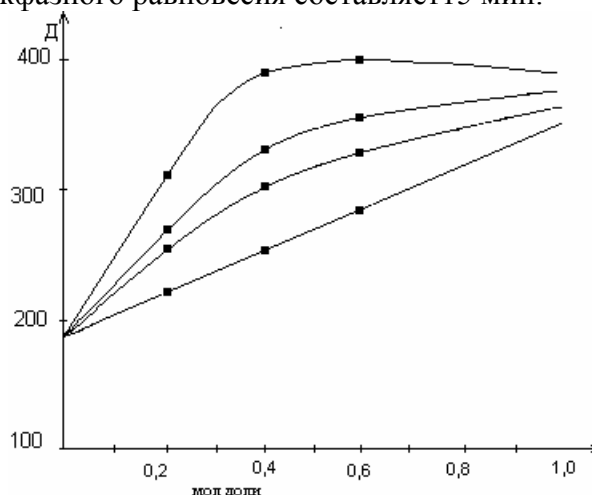


Рис. 2. Экстракционно-сорбционное извлечение салициловой кислоты ППУ, импрегнированным смесями нонана с ТБФ (1), ТПФ (2), ДБФФ (3), Д2ЭГФФ (4)

Таблица 2. Количественные характеристики извлечения салициловой кислоты от содержания ТОФО в растворе, импрегнированного в пенополиуретан

$C_{\text{ТОФО}}$, моль/дм ³	D	R, %
0,05	279	67
0,10	325	78
0,15	363	87
0,20	388	93

Концентрация ТОФО в гексанае менялась от 0,05 моль/дм³ до 0,2 моль/дм³. Верхнее значение выбранной концентрации органического оксида определяется его ограниченной растворимостью в гексанае. С увеличением концентрации оксида в импрегнируемой смеси коэффициенты распределения и степень извлечения СК закономерно возрастают во всем интервале концентраций ТОФО в нонане (табл.2). При импрегнировании ППУ 0,05 моль/дм³ раствором ТОФО в нонане извлекается 67 % салициловой кислоты, при возрастании концентрации оксида до 0,2 моль/дм³ степень извлечения увеличивается на 26 %. При обработке ППУ 0,2 моль/дм³

раствором ТОФО в гексане извлечение СК по сравнению с сорбцией немодифицированным ППУ возрастает на 48 %.

Введение в водную фазу высаливателя (сульфата аммония) повышает эффективность экстракционно- сорбционного извлечения салициловой кислоты. В качестве примера в табл.3 приведены данные об извлечении СК в присутствии соли (0,5 и 1,0 моль/дм³) таблетками ППУ, обработанными растворами ТБФ (0,4 мол. доли) в нонане и 0,2 моль/дм³ ТОФО в гексане. При введении в водный раствор 1,0 моль/дм³ сульфата аммония степень извлечения повышается на 3-4 %, в таблетку переходит 97 % салициловой кислоты.

Таблица 3. Зависимость степени извлечения салициловой кислоты импрегнированным пенополиуретаном от содержания сульфата аммония в водном растворе

$C_{соли}$, моль/дм ³	Импрегнирующие растворы	
	0,4 мол. доли ТБФ в нонане	0,2 моль/дм ³ раствором ТОФО в гексане
0	94	93
0,5	96	95
1,0	97	97

Заключение

Импрегнирование пенополиуретана фосфорорганическими экстрагентами и их смесями с алифатическими углеводородами (гексан, нонан) повышает извлечение салициловой кислоты из водных сред по сравнению с немодифицированным ППУ на 18-48 %. Наиболее эффективными для импрегнирования пенополиуретана являются растворы ТБФ (0,4 мол. доли) в нонане и 0,2 моль/дм³ ТОФО в гексане. Введение в водную фазу сульфата аммония (1,0 моль/дм³) позволяет практически полностью (R= 97 %) извлекать салициловую кислоту из водных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

Список литературы

- 1.Дмитриев М.Т., Казкина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде.- М.:Химия, 1989.- 368 с.
- 2.Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник.- М.:Химия,1989.-286 с.
- 3.Медведева О.М., Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Иванов В.А., Шпигун О.А. Сорбция карбоновых кислот на пенополиуретанах // Вестник МГУ. Сер. «Химия». 2002.Т.43, №1.-С.25-27.
- 4.Дмитриенко С.Г., Косырева О.А., Плетнев И.В., Окина О.И. Сорбция фенолов полиуретанами // ЖФХ. 1992. Т.66. №5. С.1421-1424.
- 5.Калинкина С.П., Суханов П.Т., Коренман Я.И. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана // Химия и технология воды. 2002. Т.24. №3.С.257-260.

6. Рабинович В.А., Хавин В.Я. Краткий химический справочник.-Л.: Химия, 1991.- 432 с.

7. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1975.- 359 с.

Калинкина Светлана Павловна – к.т.н., доцент кафедры аналитической химии ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж, тел. (4732)55-07-62

Харитоновна Людмила Алексеевна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж

Ивахненко Оксана Евгеньевна – студентка факультета экологии и химической технологии ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж

Kalinkina Svetlana P. – candidate of technical sciences, docent of analytical chemistry chair of SEE HPE «VSTA», analytical chemistry chair, Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: tak@vgta.vrn.ru

Kharitonova Ludmila A. – candidate of chemical sciences, docent of analytical chemistry chair of SEE HPE «VSTA», analytical chemistry chair, Voronezh State Technological, Revolution Avenue, Voronezh

Ivakhnenko Oksana Ye. – a third-year student of the faculty of ecology and chemical technology of SEE HPE «VSTA», Voronezh